

010985417

WPI Acc No: 1996-482366/ 199648

polyfluorocarbon resin compsn. for insulated wires - contains copolymer of polyvinylidene fluoride, tetra fluoroethylene and hexafluoropropylene for high heat resistance etc.

Patent Assignee: SUMITOMO ELECTRIC IND CO (SUME)

Inventor: HAYAMI H; KAKIHARA T

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 8245850	A	19960924	JP 95256535	A	19951003	199648 B
US 5858540	A	19990112	US 96583914	A	19960111	199910
			US 97927495	A	19970911	

Priority Applications (No Type Date): JP 953517 A 19950112

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 8245850	A	12	C08L-027/16		
------------	---	----	-------------	--	--

US 5858540	A		B32B-027/00	Cont of application	US 96583914
------------	---	--	-------------	---------------------	-------------

Abstract (Basic): JP 8245850 A

A fluorocarbon resin compsn (X) comprises 100 pts wt of a copolymer consisting of 30-50 mol % of vinylidene fluoride (VF) unit, 30-50 mol% of tetrafluoroethylene (TFE) unit, and 10-30 mol% of hexafluoropropylene(HFP) unit and 0.1-10 pts wt of a polyfunctional monomer with 2 or more -C=C- bonds per molecule, and if necessary, 0.1-1 pts wt of a phosphite and/or a required amount of a light stabiliser. Also claimed is heat-shrinkable tubes and insulated wires which are prepared by foaming (X) followed by irradiating an ionising radiation to crosslink.

USE - (X) is used for heat-shrinkable tube and insulated wires.

ADVANTAGE - (X) has high heat resistance, flexibility, heat-shrinkable properties, transparency, and heat setting properties.

Dwg.0/2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-245850

(43) 公開日 平成8年(1996)9月24日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/16	K J H		C 0 8 L 27/16	K J H
B 2 9 C 61/08		7639-4F	B 2 9 C 61/08	
63/42		9446-4F	63/42	
C 0 8 J 7/00	3 0 5		C 0 8 J 7/00	3 0 5
7/04	C E W		7/04	C E W
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-256535

(22) 出願日 平成7年(1995)10月3日

(31) 優先権主張番号 特願平7-3517

(32) 優先日 平7(1995)1月12日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 早味 宏

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電

気工業株式会社大阪製作所内

(72) 発明者 柿原 隆史

大阪府泉南郡熊取町大字野田950番地 住

友電気工業株式会社熊取製作所内

(74) 代理人 弁理士 亀井 弘勝 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ふっ素樹脂組成物とそれを用いた熱収縮チューブおよび絶縁電線

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性、柔軟性およびヒートセット性にすぐれ、しかも透明性の高い熱収縮チューブや、あるいは耐熱性および柔軟性にすぐれ、かつ裂けにくい絶縁被覆を形成しうる、新規なふっ素樹脂組成物と、それを用いた熱収縮チューブおよび絶縁電線を提供する。

【解決手段】 ふっ素樹脂組成物は、ふっ化ビニリデン、四ふっ化エチレンおよび六ふっ化プロピレンの3種を特定の組成で共重合させた三元共重合体に、架橋助剤としての多官能性モノマーと、さらに必要に応じて亜りん酸エステル系化合物、または光安定剤とを所定の割合で配合した。熱収縮チューブは、上記ふっ素樹脂組成物からなる。絶縁電線は、導体の表面に、上記ふっ素樹脂組成物からなる絶縁被覆を形成した。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ふっ化ビニリデン、四ふっ化エチレンおよび六ふっ化プロピレンの3種の繰り返し単位からなり、かつふっ化ビニリデンの含有割合が30～50モル%、四ふっ化エチレンの含有割合が30～50モル%、六ふっ化プロピレンの含有割合が10～30モル%である共重合体100重量部に、分子内に炭素-炭素不飽和結合を2つ以上有する多官能性モノマーを0.1～10重量部の範囲で配合したことを特徴とするふっ素樹脂組成物。

【請求項2】 ふっ化ビニリデン、四ふっ化エチレンおよび六ふっ化プロピレンの3種の繰り返し単位からなり、かつふっ化ビニリデンの含有割合が30～50モル%、四ふっ化エチレンの含有割合が30～50モル%、六ふっ化プロピレンの含有割合が10～30モル%である共重合体100重量部に、分子内に炭素-炭素不飽和結合を2つ以上有する多官能性モノマーを0.1～10重量部、亜りん酸エステル系化合物を0.1～1重量部の範囲で配合したことを特徴とするふっ素樹脂組成物。

【請求項3】 ふっ化ビニリデン、四ふっ化エチレンおよび六ふっ化プロピレンの3種の繰り返し単位からなり、かつふっ化ビニリデンの含有割合が30～50モル%、四ふっ化エチレンの含有割合が30～50モル%、六ふっ化プロピレンの含有割合が10～30モル%である共重合体100重量部に、分子内に炭素-炭素不飽和結合を2つ以上有する多官能性モノマーを0.1～10重量部の範囲で配合するとともに、光安定剤を配合したことを特徴とするふっ素樹脂組成物。

【請求項4】 光安定剤が、ヒンダードアミン系化合物である請求項3記載のふっ素樹脂組成物。

【請求項5】 上記請求項1～4のいずれかに記載のふっ素樹脂組成物をチューブ状に成形し、電離放射線を照射して架橋したのち、チューブを加熱しつつ径方向に拡大させた状態で急冷して、熱収縮性を付与したことを特徴とする熱収縮チューブ。

【請求項6】 導体表面に、請求項1～4のいずれかに記載のふっ素樹脂組成物を被覆し、電離放射線の照射によって架橋して絶縁被覆を形成したことを特徴とする絶縁電線。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、新規なふっ素樹脂組成物と、当該ふっ素樹脂組成物を用いた熱収縮チューブおよび絶縁電線に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 高度の耐熱性が要求される用途において、熱収縮チューブや絶縁電線の絶縁被覆として使用される材料として、四ふっ化エチレン樹脂（PTFE）や、四ふっ化エチレンとパーフロロアルキルビニルエーテルとの共重合体（PFA）等のふっ素樹脂が知られて

いる。

【0003】 上記PTFEやPFAは、その連続使用可能温度が200℃以上であって、たとえば260℃のギヤオープン中で96時間、加熱して熟老化させた後も、破断強度、破断伸び等の特性に大きな変化が見られないという高度の耐熱性を有している。また上記PTFEやPFAは透明性にもすぐれており、これを熱収縮チューブとして、電線の接続部の被覆に使用すれば、接続部の細部の様子を確認しやすいという利点もある。

10 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし上記PTFE、PFAはいずれも、硬くかつ柔軟性が不十分であって、これを無理に曲げると座屈しやすいため、これらの樹脂からなる熱収縮チューブや、あるいはこれらの樹脂からなる絶縁被覆を有する絶縁電線は、限られた狭いスペースでの局所配線等に適さないという問題があった。

【0005】 ふっ化ビニリデンと四ふっ化エチレンと六ふっ化プロピレンの三元共重合体や、ふっ化ビニリデンと六ふっ化プロピレンの二元共重合体等の、いわゆるふ

20 っ素ゴムとして知られる共重合体を、電子線等の電離放射線の照射によって架橋させたものは、上記PTFEやPFAと同様に、連続使用可能温度が200℃以上という高い耐熱性を有し、しかも柔軟性にもすぐれている。

【0006】 しかし上記ふっ素ゴム類は、熱収縮チューブに使用した際に、ヒートセット性、すなわちチューブに熱収縮性を付与すべく、当該チューブを加熱しつつ径方向に拡大させた状態で急冷した後、室温でその形状を維持する特性が十分でなく、自然に収縮して熱収縮性を失ってしまうという問題があった。そこでふっ素ゴムを

30 熱収縮チューブに使用する際には、そのヒートセット性を向上すべく、ポリふっ化ビニリデン等の結晶性のふっ素樹脂をブレンドしているが、それによって透明性が低下してしまうという問題があった。

【0007】 またふっ素ゴムは、絶縁電線の絶縁被覆として使用した際に、外部からの応力によって裂けやすいという問題もあった。この発明の目的は、耐熱性、柔軟性およびヒートセット性にすぐれ、しかも透明性の高い熱収縮チューブや、あるいは耐熱性および柔軟性にすぐれ、かつ裂けにくい絶縁被覆を形成しうる、新規なふ

40 っ素樹脂組成物と、それを用いた熱収縮チューブおよび絶縁電線を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するため、発明者らは、耐熱性と柔軟性にすぐれた熱収縮チューブや絶縁被覆を形成しうる、前記三元共重合体を構成する各成分の含有割合の範囲について検討するとともに、当該三元共重合体に電子線等の電離放射線を照射して架橋させる際の架橋助剤としての、多官能性モノマーの配合量についても検討した結果、この発明を完成するに至った。

【0009】すなわちこの発明のふっ素樹脂組成物は、ふっ化ビニリデン、四ふっ化エチレンおよび六ふっ化プロピレンの3種の繰り返し単位からなり、かつふっ化ビニリデンの含有割合が30～50モル%、四ふっ化エチレンの含有割合が30～50モル%、六ふっ化プロピレンの含有割合が10～30モル%である三元共重合体100重量部に、分子内に炭素-炭素不飽和結合を2つ以上有する多官能性モノマーを0.1～10重量部の範囲で配合したことを特徴とするものである。

【0010】また発明者らは、上記ふっ素樹脂組成物に 10 亜りん酸エステル系化合物、または光安定剤を配合すると、ふっ素樹脂の透明性を損なうことなく、耐熱性、とくに耐熱老化性を向上できることを見出した。とりわけ光安定剤としてヒンダードアミン系化合物を配合した場合には、耐熱老化性の著しい向上が可能であった。したがって、この発明の他のふっ素樹脂組成物は、前記三元共重合体100重量部に、分子内に炭素-炭素不飽和結合を2つ以上有する多官能性モノマーを0.1～10重量部の範囲で配合したことを特徴とし、さらに他のふっ素樹脂組成物は、前記三元共重合体100重量部に、分子内に炭素-炭素不飽和結合を2つ以上有する多官能性モノマーを0.1～10重量部の割合で配合するとともに、光安定剤を配合したことを特徴とするものである。

【0011】さらにこの発明の熱収縮チューブは、上記この発明のふっ素樹脂組成物をチューブ状に成形し、電離放射線を照射して架橋したのち、チューブを加熱しつつ径方向に拡大させた状態で急冷して、熱収縮性を付与したことを特徴とするものであり、この発明の絶縁電線は、導体表面に、上記この発明のふっ素樹脂組成物を被覆し、電離放射線の照射によって架橋して絶縁被覆を形成したことを特徴とするものである。

【0012】

【発明の実施の形態】まずこの発明のふっ素樹脂組成物について説明する。かかるこの発明のふっ素樹脂組成物において使用される三元共重合体は、ふっ化ビニリデン、四ふっ化エチレンおよび六ふっ化プロピレンの3種の繰り返し単位の組成比が、それぞれ前記の範囲に限定される。つまり上記3種の繰り返し単位の組成比は、図1に示す組成図中、斜線で示した範囲と、それを囲む六角形の実線上に限定される。

【0013】三元共重合体中の、各単量体成分の含有割合がそれぞれ上記の範囲に限定されるのは、以下の理由による。すなわちふっ化ビニリデンは耐熱性に係わるものであり、その含有割合が30モル%未満であるか、または50モル%を超えた場合には、そのいずれにおいても、とくに耐熱老化性が低下して、架橋後の熱収縮チューブや絶縁被覆が劣化しやすくなる。

【0014】なおふっ化ビニリデンの含有割合は、架橋後の熱収縮チューブや絶縁被覆の耐熱性を考慮すると、

上記範囲内でもとくに40モル%前後であるのが好ましい。また四ふっ化エチレンは、結晶成分の比率と、それによる熱収縮チューブのヒートセット性や、絶縁電線の裂けにくさに係わるものであり、その含有割合が30モル%未満では、結晶成分が失われてしまうため、熱収縮チューブは十分なヒートセット性が得られず、また絶縁被覆は、外部からの応力によって裂けやすいものになってしまう。

【0015】一方、上記四ふっ化エチレンの含有割合が50モル%を超えた場合には、相対的に、他の2成分の含有割合が所定の範囲を下回ってしまうので、とくに耐熱老化性が低下して、架橋後の熱収縮チューブや絶縁被覆が劣化しやすくなったり、あるいは柔軟性が低下して、限られた狭いスペースでの局所配線等に適さなくなったりする。また、その透明性が低下するという問題もある。

【0016】なお四ふっ化エチレンの含有割合は、上記各特性のバランスを考慮すると、上記範囲内でもとくに40モル%前後であるのが好ましい。さらに六ふっ化プロピレンは、熱収縮チューブや絶縁電線の柔軟性に係わるものであり、その含有割合が10モル%未満では、熱収縮チューブや絶縁被覆の柔軟性が低下して、限られた狭いスペースでの局所配線等に適さなくなる。

【0017】一方、上記六ふっ化プロピレンの含有割合が30モル%を超えた場合には、相対的に、他の2成分の含有割合が所定の範囲を下回ってしまうので、とくに耐熱老化性が低下して、架橋後の熱収縮チューブや絶縁被覆が劣化しやすくなる。あるいは結晶成分が失われてしまうため、熱収縮チューブは十分なヒートセット性が得られなくなり、絶縁被覆は外部からの応力によって裂けやすいものとなる。

【0018】なお、六ふっ化プロピレンの含有割合は、上記各特性のバランスを考慮すると、上記範囲内でもとくに20モル%前後であるのが好ましい。ふっ化ビニリデン、四ふっ化エチレンおよび六ふっ化プロピレンの各成分の含有割合が、それぞれ上記範囲内にある三元共重合体は、走査型示差熱分析法(DSC法)による解析では、結晶成分の融点がおよそ100～180℃程度、結晶成分の融解熱量が-1.0～-2.0 J/gであり、上記各特性にすぐれた、適度な結晶化度を有するものであることが確認された。

【0019】上記三元共重合体の平均分子量についてはとくに限定されないが、三元共重合体の平均分子量が大きすぎると、その溶融時の流動性が低下するので、たとえば熱収縮チューブや絶縁被覆を押出成形する際の押出速度が遅くなって、実用的な生産性が得られないおそれがある。そこで、実用レベルの生産性を確保するには、溶融時の流動性の尺度であるメルトフローレート(190℃、荷重2160g)が、およそ0.1～3.0となるように、平均分子量を調整するのが好ましい。

【0020】上記三元共重合体は、単独では、電離放射線の照射による三元共重合体の架橋が不十分であり、連続使用可能温度が200℃以上という高度の耐熱性は得られない。たとえば上記三元共重合体のみを厚み1.0mmのシート状に成形したものに、加速電圧2MeVの電子線を50～300kGy程度照射しても、260℃のギヤオープン中で加熱すると、全く原型をとどめないまでに熔融してしまう。

【0021】また、上記三元共重合体単独で熱収縮チューブを製造した場合には、その径方向への熱膨脹が可能であり、ヒートセット性も維持できるが、熱収縮性が不十分となって、膨脹前の径に戻らないという問題がある。そこでこれらの問題を回避すべく、この発明のふつ素樹脂組成物においては、前述したように電離放射線照射による架橋時の架橋助剤として機能する多官能性モノマーが、三元共重合体100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲で配合される。

【0022】多官能性モノマーの配合量が0.1重量部未満では、依然として三元共重合体の架橋が不十分であり、連続使用可能温度が200℃以上という高度の耐熱性は得られない。また、熱収縮チューブに使用した際の熱収縮性も不十分である。一方、多官能性モノマーの配合量が10重量部を超えても、それ以上の架橋効果は期待できず、かえって過剰の多官能性モノマーがブリードするという問題を生じる。

【0023】なお上記多官能性モノマーの配合量は、三元共重合体を十分に架橋させることを考慮すると、上記範囲内でもとくに1～10重量部であるのが好ましい。多官能性モノマーとしては、分子内に炭素-炭素不飽和結合を2つ以上有する、種々の化合物が使用可能である。上記多官能性モノマーとしては、たとえばトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールプロパントラアクリレート等があげられ、中でもとくにトリメチロールプロパントリメタクリレートが、電離放射線の照射による架橋時の着色が少ないため、この発明に好適に使用される。

【0024】この発明のふつ素樹脂組成物に亜りん酸エステル系化合物、または光安定剤を配合すると、熱収縮チューブや絶縁被覆の耐熱老化性を、さらに向上することができる。とくに光安定剤としてヒンダードアミン系化合物を配合すると、耐熱老化性の著しい向上が可能である。亜りん酸エステル系化合物の配合量は、三元共重合体100重量部に対して、0.1～1重量部に限定される。

【0025】亜りん酸エステル系化合物の配合量が0.1重量部未満では、その配合による耐熱老化性向上の効果が十分に得られない。また、亜りん酸エステル系化合物の配合量が1重量部を超えても、それ以上の耐熱老化

性向上の効果は期待できず、熱収縮チューブの場合は、かえって透明性が低下するという問題が生じる。なお、上記亜りん酸エステル系化合物の配合量は、耐熱老化性向上の効果と、透明性の維持の両立を考慮すると、上記範囲内でもとくに0.5重量部前後であるのが好ましい。

【0026】亜りん酸エステル系化合物としては、これに限定されないが、たとえばビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-フェニルメチル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-フェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト等があげられる。

【0027】また光安定剤の配合量はとくに限定されないが、三元共重合体100重量部に対して、0.05～5重量部であるのが好ましく、0.1～1重量部であるのがさらに好ましい。光安定剤の配合量が0.05重量部未満では、その配合による耐熱老化性向上の効果が十分に得られないおそれがある。また、光安定剤の配合量が5重量部を超えても、それ以上の耐熱老化性向上の効果は期待できず、熱収縮チューブの場合は、かえって透明性が低下するという問題が生じるおそれもある。

【0028】光安定剤としては、これに限定されないが、たとえば2,2-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物、2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]《以下「BTAZ①」と略称する》等のベンゾトリアゾール系化合物、2-エトキシ-2-エチルシロウ酸ビスアニリド等のシロウ酸アニリド系化合物、ポリ[6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル]{(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]《以下「HALS①」と略称する》や、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート《以下「HALS②」と略称する》等のヒンダードアミン系化合物、などがあげられ、この中でもとくにヒンダードアミン系化合物が、前述したように耐熱老化性向上の効果がきわめてすぐれるため、好適に使用される。

【0029】なお、絶縁電線の絶縁被覆において、その透明性があまり要求されない場合には、この発明のふつ素樹脂組成物に、酸化亜鉛(亜鉛華)等の加硫促進剤や、あるいは導体を腐蝕するふつ酸の発生を抑制する効果のある、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の無機系の受酸剤を配合してもよい。加硫促進剤や受酸剤の配合量は、従来と同程度でよい。

【0030】その他、各種安定剤等の、従来公知の種々

の添加剤を配合してもよい。この発明のふっ素樹脂組成物は、上記各成分を、たとえばオープンロールミキサー、パンバリーミキサー、加圧型ニーダー、二軸混練機等の既知の装置を用いて混合することで製造される。また、この発明のふっ素樹脂組成物を、熱収縮チューブや絶縁電線の製造に使用する際には、ペレタイザー等を用いてペレット化すればよい。

【0031】つぎに、この発明の熱収縮チューブについて説明する。この発明の熱収縮チューブは、上記この発明のふっ素樹脂組成物を材料とすること以外は、従来と同様にして製造される。その内径や厚み等はとくに限定されず、熱収縮チューブや電線の規格等に合わせたサイズにすればよい。

【0032】この発明の熱収縮チューブを製造するには、まず押出成形等の既知の成形加工方法によって、この発明のふっ素樹脂組成物を、熱収縮後の径を有するチューブ状に成形する。つぎにこのチューブに、加速電子線を30~200kGy程度、より好ましくは50~100kGy程度照射して、三元共重合体を架橋させる。

【0033】そしてこのチューブを、三元共重合体の融点以上の温度で加熱しつつ、その内部に圧縮空気を送り込む等してチューブを所定の径に膨らませた後、速やかに冷却すると、この発明の熱収縮チューブが製造される。上記この発明の熱収縮チューブは良好な熱収縮性を有しており、再度、三元共重合体の融点以上の温度で加熱すると熱収縮して、たとえば電線の接続部等に密着する。また、この発明の熱収縮チューブはヒートセット性にすぐれており、室温下で自然に収縮して、熱収縮性を失うおそれがない。しかもこの発明の熱収縮チューブは、耐熱性、柔軟性および透明性にもすぐれたものである。

【0034】つぎに、この発明の絶縁電線について説明する。この発明の絶縁電線は、導体の表面に、この発明のふっ素樹脂組成物からなる絶縁被覆を形成したものである。導体としては、銅、軟銅、銀、ニッケルめっき軟銅、すずめっき軟銅等の従来公知の導体材料からなるものが、いずれも使用可能である。

【0035】この発明の絶縁電線を製造するにはまず、押出成形等の既知の成形加工方法によって、導体の表面に、この発明のふっ素樹脂組成物を被覆する。つぎに、上記のようにして導体の表面に被覆されたふっ素樹脂組成物に、加速電子線を30~200kGy程度、より好ましくは50~100kGy程度照射して三元共重合体を架橋させると、絶縁被覆が形成されて、この発明の絶縁電線が製造される。

【0036】絶縁被覆の厚みはとくに限定されず、絶縁電線の規格等に合わせた厚みにすればよい。上記この発明の絶縁電線は、外部からの応力によって裂けにくい上、耐熱性、柔軟性にもすぐれたものである。なお、この発明に類似したものとして、特開平2-59325号

公報には、ふっ化ビニリデンと四ふっ化エチレンと六ふっ化プロピレンが、重量比で65~75:15~25:5~15の割合で含有された三元共重合体を、特定の多官能性モノマーで架橋させた熱収縮チューブが開示されている。

【0037】しかしこの熱収縮チューブにおいて使用している三元共重合体の、上記各成分の含有割合をモル%に換算すると、図1に一点鎖線で示す範囲となり、この発明における範囲(斜線で示す範囲)とは大きく離れている。この発明のふっ素樹脂組成物、熱収縮チューブおよび絶縁電線で使用している三元共重合体は、上記先願公報で使用している三元共重合体と比べて、とくにふっ化ビニリデンの含有割合が少なく、その分だけ耐熱老化性にすぐれたものである。このことは、以下に示す実施例、比較例の結果からも明らかである。

【0038】

【実施例】以下にこの発明を、実施例、比較例に基づいて説明する。

《熱収縮チューブ》

20 実施例1

約40モル%のふっ化ビニリデンと、約40モル%の四ふっ化エチレンと、約20モル%の六ふっ化プロピレンとの三元共重合体〔住友スリーエム(株)製の商品名THV200G、融点:124℃、融解熱量(DSC法):-5.4J/g)100重量部に、多官能性モノマーであるトリメチロールプロバントリメタクリレート1重量部を配合し、160~180℃に設定した二軸混合機を用いて溶解、混練してふっ素樹脂組成物を得た。

【0039】つぎに、上記ふっ素樹脂組成物を、ペレタイザーを用いてペレット化した後、このペレットを、単軸溶融押出機(30mmφ、L/D=24)を用いて、押出温度200℃の条件で押出成形して、内径4.0mmφ、肉厚0.3mmのチューブを得、このチューブを、加速電圧2MeV、線量50kGyの電子線を照射して架橋させた。

【0040】つぎに、上記架橋されたチューブの一端を閉じ、他端に圧縮空気の配管を接続した状態で、160℃に設定した恒温槽に浸漬した。そして配管から圧縮空気を送り込んで、チューブを、その内径が8.0mmφになるまで膨らませた後、ただちに恒温槽から取り出して水冷することでチューブに熱収縮性を付与して、実施例1の熱収縮チューブを得た。

実施例2

トリメチロールプロバントリメタクリレートに代えて、多官能性モノマーとして、トリアリルイソシアヌレート2重量部を配合するとともに、電子線の照射線量を100kGyとしたこと以外は実施例1と同様にして、実施例2の熱収縮チューブを得た。

実施例3

トリメチロールプロバントリメタクリレートに代えて、

多官能性モノマーとして、トリアリルイソシアヌレート 2重量部を配合し、さらに亜リン酸エステル系化合物であるジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト 0.5重量部を配合するとともに、電子線の照射線量を100kGyとしたこと以外は実施例1と同様にして、実施例3の熱収縮チューブを得た。

比較例1

実施例1で使用したのと同じ三元共重合体の原料ペレットを、多官能性モノマーを配合しないそのままの状態ですりつぶし、押し出し機に使用するとともに、電子線の照射線量を100kGyとしたこと以外は実施例1と同様にして、比較例1の熱収縮チューブを得た。

比較例2

実施例1で使用した三元共重合体に代えて、約20モル%のふっ化ビニリデンと、約60モル%の四ふっ化エチレンと、約20モル%の六ふっ化プロピレンとの三元共重合体〔住友スリーエム(株)製の商品名THV500G、融点:168℃、融解熱量(DSC法):-10.9J/g〕100重量部を使用し、かつ多官能性モノマーであるトリメチロールプロパントリメタクリレート(20)の配合量を2重量部とするとともに、電子線の照射線量を100kGyとしたこと以外は実施例1と同様にして、比較例2の熱収縮チューブを得た。

比較例3

実施例1で使用した三元共重合体に代えて、約50モル%のふっ化ビニリデンと、約50モル%の四ふっ化エチレンとの二元共重合体〔三菱油化(株)製の商品名カイナー7201、融点:121℃〕100重量部を使用し、かつ多官能性モノマーであるトリメチロールプロパントリメタクリレート(30)の配合量を2重量部とするとともに、電子線の照射線量を100kGyとしたこと以外は実施例1と同様にして、比較例3の熱収縮チューブを得た。

比較例4

実施例1で使用した三元共重合体に代えて、約40モル%のふっ化ビニリデンと、約25モル%の四ふっ化エチレンと、約35モル%の六ふっ化プロピレンとの三元共重合体〔住友スリーエム(株)製の商品名THV500G〕100重量部を使用し、かつ多官能性モノマーであるトリメチロールプロパントリメタクリレート(40)の配合量を2重量部とし、さらに両者を室温のオープンロールで混練するとともに、電子線の照射線量を100kGyとしたこと以外は実施例1と同様にして架橋されたチューブを作製した。そして、このチューブを用いて、実施例1と同条件で、熱収縮チューブを作製しようとしたが、チューブにヒートセット性がなく、恒温槽から取り出して水冷すると自然に元の寸法まで収縮してしまい、熱収縮チューブを製造することができなかった。

比較例5

実施例1で使用した三元共重合体に代えて、約70モル

%のふっ化ビニリデンと、約20%の四ふっ化エチレンと、約10%の六ふっ化プロピレンとの三元共重合体〔三菱油化(株)製の商品名カイナー9301、融点:91.2℃〕100重量部を使用したこと以外は実施例1と同様にして、比較例5の熱収縮チューブを得た。

【0041】上記各実施例、比較例の熱収縮チューブについて、以下の各試験を行って、その特性を評価した。

ヒートセット性試験

各実施例、比較例で作製した熱収縮チューブを室温で約1日間放置した後、その内径を測定して、内径に全く変化がみられなかったものをヒートセット性良好(○)、比較例4ほどではないが内径が僅かに縮小したものを、実用上差し支えないのでヒートセット性可(△)、そして熱収縮チューブとして実用できない比較例4をヒートセット性不良(×)として評価した。

熱収縮性試験

各実施例、比較例で作製した熱収縮チューブを外径6.0mmφのアルミニウム棒に被せ、160℃に設定した恒温槽内に1分間、浸漬した後、取り出し、熱収縮してアルミニウム棒に密着したものを熱収縮性良好(○)、熱収縮しなかったもの、あるいは熱収縮したがアルミニウム棒に密着しなかったものを熱収縮性不良(×)として評価した。

可視光透過率測定

各実施例、比較例で作製した熱収縮チューブの、波長400~800nmの光の平均透過率を、分光光度計を用いて測定した。

初期物理特性試験

各実施例、比較例において熱収縮チューブを製造する過程で、電子線の照射による架橋後、熱拡張前の架橋チューブを切断して、長さ100mmの試験片を作製した。そしてこの試験片を用いて、JIS K 6301「加硫ゴム物理試験方法」の第3項「引張試験」に所載の試験方法に準じて、各試験片の引張強さ〔kg/mm²〕および破断伸び〔%〕を測定した。さらに柔軟性評価のため、上記試験片の、2%伸び時の引張応力を測定し、それを50倍してセカントモジュラス〔kg/mm²〕とした。

熱老化後物理特性試験I

上記初期物理特性試験にて作製したのと同じ試験片を、260℃のギヤオープン中で、96時間、熱老化させた後、上記と同様にして、各試験片の引張強さ〔kg/mm²〕および破断伸び〔%〕を測定した。なお比較例1の試験片は、260℃のギヤオープン中で加熱したところ溶融してしまったため、測定を断念した。

【0042】以上の結果を表1~表3に示す。なお、下記各表の多官能性モノマー欄の符号は、下記の各化合物を示している。

TMPT: トリメチロールプロパントリメタクリレート

TAIC: トリアリルイソシアヌレート

【0043】

* * 【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3
多官能性 モノマー	種 類	TMPT	TAIC	TAIC
	重量部	1	2	2
亜りん酸エステル系化合物		—	—	0.5
電子線照射線量(kGy)		50	100	100
ヒートセット性		○	○	○
熱収縮性		○	○	○
可視光透過率(%)		88.6	84.6	88.5
初期 物理特性	引張強さ (kg/mm ²)	2.8	2.6	2.8
	破断伸び (%)	420	310	390
	せん断モジュール (kg/mm ²)	7.9	8.4	8.1
熱老化後 物理特性 I	引張強さ (kg/mm ²)	1.8	2.0	2.7
	破断伸び (%)	360	270	390

【0044】

【表2】

		比較例1	比較例2	比較例3
多官能性 モノマー	種 類	—	TMPT	TMPT
	重量部	—	2	2
電子線照射線量(kGy)		100	100	100
ヒートセット性		○	—	○
熱収縮性		×	—	○
可視光透過率(%)		88.8	41.3	38.6
初期 物理特性	引張強さ (kg/mm ²)	2.4	2.3	3.5
	破断伸び (%)	480	380	250
	せん断モジュール (kg/mm ²)	6.9	32.6	33.5
熱老化後 物理特性 I	引張強さ (kg/mm ²)	測定不能	—	2.3
	破断伸び (%)	測定不能	0	410

【0045】

【表3】

		比較例 4	比較例 5
多官能性	種 類	TMPT	TMPT
モノマー	重量部	2	1
電子線照射線量(kGy)		100	50
ヒートセット性		×	○
熱収縮性		—	○
可視光透過率(%)		—	78.5
初期 物理特性	引張強さ (kg/mm ²)	1.1	1.0
	破断伸び (%)	460	387
	セカントモジュラス (kg/mm ²)	1.3	—
熱老化後 物理特性 I	引張強さ (kg/mm ²)	0.8	0.4
	破断伸び (%)	540	87

【0046】上記各表の結果より、多官能性モノマーを配合しなかった比較例1の熱収縮チューブは架橋が不十分であり、連続使用可能温度が200℃以上という高度の耐熱性が得られないことがわかった。また上記比較例1の熱収縮チューブは、熱収縮性も不十分であった。また、三元共重合体の組成が違う比較例2の熱収縮チューブ、ならびにふっ化ビニリデンと四ふっ化エチレンの二元共重合体を用いた比較例3の熱収縮チューブは、いず

れもセカントモジュラス値が高いことから、柔軟性に欠けるものであることがわかった。また、これら比較例2、3の熱収縮チューブは透明性も不十分であった。

【0047】しかも上記比較例2の熱収縮チューブは、比較例1のように溶解はしなかったが、熱老化後の伸びが0%に低下しており、耐熱老化性がわるいこともわかった。さらに、前述した先願公報（特開平2-59325号公報）の実施例1に相当する比較例5の熱収縮チューブは、比較例2ほどではないが耐熱老化性が十分でないことがわかった。

【0048】これに対し、実施例1～3の熱収縮チューブはいずれも、ヒートセット性および熱収縮性が良好であったことから、熱収縮チューブとして実用可能であり、またセカントモジュラス値が低いことから、柔軟性にすぐれており、しかも可視光透過率が高いことから、透明性にすぐれることがわかった。また上記各実施例の熱収縮チューブはいずれも、260℃、96時間の熱老化前後の物理特性値の変化が小さいことから、良好な耐熱老化性を有することがわかった。

【0049】中でも、亜りん酸エステル系化合物である

ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイトを配合した実施例3の熱収縮チューブは、他の実施例に比べて260℃、96時間の熱老化前後の物理特性値の変化が小さいことから、耐熱老化性にすぐれることがわかった。

実施例4

実施例1で使用したのと同じ三元共重合体100重量部に、多官能性モノマーであるトリメチロールプロバントリメタクリレート1重量部と、ヒンダードアミン系化合物である前記HALS①0.2重量部とを配合したこと

実施例5

トリメチロールプロバントリメタクリレートに代えて、多官能性モノマーとして、トリアリルイソシアヌレート1重量部を配合し、かつヒンダードアミン系化合物であるHALS①の配合量を0.4重量部とするとともに、電子線の照射線量を100kGyとしたこと以外は、実施例4と同様にして、実施例5の熱収縮チューブを得た。

実施例6

トリメチロールプロバントリメタクリレートの配合量を2重量部とするとともに、HALS①に代えて、同じヒンダードアミン系化合物である、前記HALS②0.3重量部を配合したこと以外は実施例4と同様にして、実施例6の熱収縮チューブを得た。

実施例7

トリメチロールプロバントリメタクリレートに代えて、多官能性モノマーとして、トリアリルイソシアヌレート1重量部を配合し、かつHALS①に代えて、ベンゾトリアゾール系化合物である、前記BTAZ①0.4重量部を配合するとともに、電子線の照射線量を100kGyとしたこと以外は、実施例4と同様にして、実施例7の熱収縮チューブを得た。

【0050】上記実施例4～7の熱収縮チューブについて、前記ヒートセット性試験、熱収縮性試験、可視光透過率測定、および初期物理特性試験の各試験と、以下の熱老化後物理特性試験II、IIIとを行って、その特性を評価した。また比較のために、前記実施例1、3についても、上記の各試験を行った。

熱老化後物理特性試験II

前記初期物理特性試験にて作製したのと同じ試験片を、260℃のギヤオープン中で、15日間、熱老化させた後、前記と同様に各試験片の引張強さ〔kg/mm〕および破断伸び〔%〕を測定した。

熱老化後物理特性試験III

前記初期物理特性試験にて作製したのと同じ試験片を、260℃のギヤオープン中で、30日間、熱老化させた後、前記と同様に各試験片の引張強さ〔kg/mm〕および破断伸び〔%〕を測定した。

【0051】以上の結果を表4、5に示す。なお下記表 *おりである。
 の多官能性モノマー欄の符号は、前記表1～3と同じ化 【0052】
 合物を示している。また光安定剤欄の符号は、前記のと* 【表4】

		実施例4	実施例5	実施例6
多官能性 モノマー	種 類	TMPT	TAIC	TMPT
	重量部	1	1	2
光安定剤	HALS①	0.2	0.4	—
	HALS②	—	—	0.3
電子線照射線量(kGy)		50	100	50
ヒートセット性		○	○	○
熱収縮性		○	○	○
可視光透過率(%)		86.2	83.7	85.1
初期 物理特性	引張強さ (kg/mm ²)	2.7	2.8	2.7
	破断伸び (%)	360	280	320
熱老化後 物理特性 II	引張強さ (kg/mm ²)	1.5	1.8	1.6
	破断伸び (%)	340	260	280
熱老化後 物理特性 III	引張強さ (kg/mm ²)	0.9	1.2	1.0
	破断伸び (%)	360	220	290

【0053】

【表5】

		実施例7	実施例1	実施例3
多官能性 モノマー	種 類	TAIC	TMPT	TAIC
	重量部	2	1	2
光安定剤	BTAZ①	0.4	—	—
亜りん酸エステル系化合物		—	—	0.5
電子線照射線量(kGy)		100	50	100
ヒートセット性		○	○	○
熱収縮性		○	○	○
可視光透過率(%)		84.2	88.6	88.5
初期 物理特性	引張強さ (kg/mm ²)	2.7	2.8	2.8
	破断伸び (%)	310	420	390
熱老化後 物理特性 II	引張強さ (kg/mm ²)	1.1	測定不能	0.5
	破断伸び (%)	190	測定不能	250
熱老化後 物理特性 III	引張強さ (kg/mm ²)	—	—	—
	破断伸び (%)	—	—	—

【0054】上記表4、5の結果より、実施例4～7の熱収縮チューブはいずれも、ヒートセット性および熱収縮性が良好であったことから、熱収縮チューブとして実用可能であり、またセカントモジュラス値が低いことから、柔軟性にすぐれており、しかも可視光透過率が高いことから、透明性にすぐれることがわかった。また、先の熱老化後物理特性試験Iより条件が過酷な260℃、15日間の熱老化後物理特性試験IIの結果をみると、光安定剤も亜りん酸エステル系化合物も配合しない実施例1は、測定不能なほど、物理特性値が著しく低下し、また亜りん酸エステル系化合物を配合した実施例3、およびベンゾトリアゾール系化合物を配合した実施例7も、上記実施例1ほどではないが、物理特性値が大きく低下したが、ヒンダードアミン系化合物を配合した実施例4～6はいずれも、熱老化前後の物理特性値の変化が小さく、このことからヒンダードアミン系化合物を配合すると、耐熱老化性をさらに著しく向上できることが確認された。

【0055】そこで、上記実施例4～6について、さらに条件が過酷な260℃、30日間の熱老化後物理特性試験IIIを行ったところ、この過酷な条件下でも、十分な耐熱老化性を有することが確認された。

《絶縁電線》

実施例8

実施例1で使用したのと同じ三元共重合体100重量部に、多官能性モノマーであるトリメチロールプロパントリメタクリレート4重量部、加硫促進剤である亜鉛華10重量部を配合し、160～180℃に設定した二軸混合機を用いて熔融、混練してふっ素樹脂組成物を得た。

【0056】つぎに、上記ふっ素樹脂組成物を、ペレタイザーを用いてペレット化した後、このペレットを、単軸熔融押出機(30mmφ、L/D=24)を用いて、押出温度200℃の条件で、外径0.8mmφのニッケルめっき軟銅導体上に押し出し被覆した後、加速電圧2MeV、線量200kGyの電子線を照射して架橋させて、厚み0.4mmの絶縁被覆を形成して、実施例8の絶縁電線を得た。

比較例6

比較例4で使用したのと同じ三元共重合体100重量部に、多官能性モノマーであるトリメチロールプロパントリメタクリレート2重量部を配合し、両者を室温のオーブンロールで混練してふっ素樹脂組成物を得た。

【0057】つぎに、上記ふっ素樹脂組成物を用いて、実施例8と同様にして、比較例6の絶縁電線を得た。上

記実施例8、比較例6の絶縁電線から絶縁被覆を剥離して長さ100mmの試験片を作製し、この試験片の、初期、ならびに260℃、96時間熱老化後の引張強さ〔kg/mm²〕と破断伸び〔%〕および初期のセカントモジュラス値〔kg/mm²〕を、前記物理特性試験に則って測定した。

【0058】また図2に示すように、上記実施例8、比較例6の絶縁電線Dの導体D1と、金属エッジE（先端半径0.4mmR、先端角度90°）との導通を、検流計Mで測定し、かつ当該金属エッジEと絶縁電線Dとにかか

る荷重（kg）を測定しつつ、上記金属エッジEを、5mm/分の速度で絶縁電線Dの絶縁被覆D2に圧接し、金属エッジEと導体D1とが初めて導通した荷重を記録して、絶縁被覆の裂けにくさを評価した。

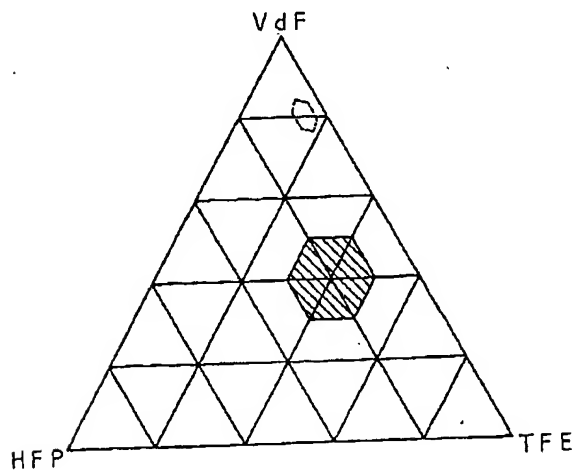
【0059】以上の結果を表6に示す。

【0060】

【表6】

		実施例8	比較例6
初期 物理特性	引張強さ (kg/mm ²)	2.8	0.8
	破断伸び (%)	290	265
	セカントモジュラス (kg/mm ²)	9.1	1.3
熱老化後 物理特性 I	引張強さ (kg/mm ²)	2.8	0.7
	破断伸び (%)	270	241
導通荷重 (kg)		1.2	1.9

【図1】



【0061】上記表6の結果より、実施例8の絶縁電線の絶縁被覆は、耐熱老化性および柔軟性にすぐれるとともに、外部からの応力によって裂けにくいことがわかった。

【0062】

【発明の効果】以上、詳述したようにこの発明のふっ素樹脂組成物は、特定の組成を有する三元共重合体に、架橋助剤としての多官能性モノマーを所定の割合で配合したもののゆえ、耐熱性、柔軟性およびヒートセット性にすぐれ、しかも透明性の高い熱収縮チューブや、あるいは耐熱性および柔軟性にすぐれ、かつ裂けにくい絶縁被覆を形成することが可能となる。

【0063】またこの発明の他のふっ素樹脂組成物は、上記三元共重合体と多官能性モノマーに、さらに重りん酸エステル系化合物、または光安定剤を配合したもののゆえ、耐熱性、とくに耐熱老化性を向上できる。とりわけ光安定剤としてヒンダードアミン系化合物を添加した場合には、耐熱老化性の著しい向上が可能となる。またこの発明の熱収縮チューブは、上記ふっ素樹脂組成物からなるため、耐熱性、柔軟性およびヒートセット性にすぐれ、しかも透明性が高いという特有の作用効果を奏する。

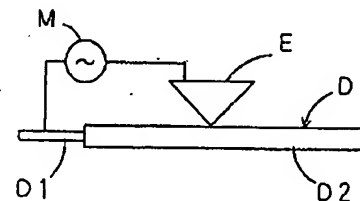
【0064】さらにこの発明の絶縁電線は、その絶縁被覆が、上記ふっ素樹脂組成物からなるため、当該絶縁被覆が耐熱性および柔軟性にすぐれ、かつ裂けにくいという特有の作用効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明のふっ素樹脂組成物を構成する三元共重合体の組成範囲を示す、グラフである。

【図2】実施例、比較例の絶縁電線において、絶縁被覆の裂けにくさを評価する方法を示す概略図である。

【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 5/00			C 0 8 K 5/00	
5/17	K J K		5/17	K J K
5/524	K J M		5/524	K J M
H 0 1 B 3/44			H 0 1 B 3/44	
// B 2 9 C 63/38		9446-4F	B 2 9 C 63/38	
B 2 9 K 27:12				
105:02				
105:24				
B 2 9 L 23:00				